

(61)

Int. Cl.: C 23 g, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 48 d2, 1/02

Behörde für die Patentangelegenheiten

(10)

# Offenlegungsschrift 1950 560

(11)

Aktenzeichen: P 19 50 560.3

(21)

Anmeldetag: 7. Oktober 1969

(22)

Offenlegungstag: 23. April 1970

(33)

## Ausstellungsriorität:

(30)

Ünionspriorität

(32)

Datum: 7. Oktober 1968

7. Oktober 1968

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 73022-68

73023-68

(54)

Bezeichnung: Reinigungs- und Ätzmittel für Metallocberflächen

(61)

Zusatz zu:

(62)

Ausscheidung aus:

(71)

Anmelder: Chugai Kasei Co., Ltd. Osaka (Japan)

Vertreter:

Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. E.;  
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. V.;  
Coldewey, Dipl.-Ing. G. W.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Kanno, Shozo, Kobe City (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPLO.-ING. GERHARD COLDEWEY

Patentanwälte

1950560

8 MÜNCHEN 23 · CLEMENSSTRASSE 30 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN · TELEX 5-29686

7. Okt. 1969

u.Z.: E 697 (De/Vo/kä)

Case C-4323

CHUGAI KASEI CO., LTD.,

Osaka, Japan

---

"Reinigungs- und Ätzmittel für Metalloberflächen"

---

Priorität: 7. Oktober 1968, Japan, Nr. 73022/68

7. Oktober 1968, Japan, Nr. 73023/68

---

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel zum Reinigen und Ätzen von Metalloberflächen.

Es sind bereits Fluorwasserstoff enthaltende Reinigungs- und Ätzmittel bekannt, die zur Entfernung von bei der Fabrikation entstandenem Zunder oder von Oxydschichten von Metalloberflächen, wie rostfreiem Stahl, hitzebeständigem Stahl, Titan oder Aluminium, verwendet werden. Diese Fluorwasserstoff enthaltenden Reinigungsmittel eignen sich auch zum Reinigen anderer Metalloberflächen, bei denen fluorwasserstoffreie Reinigungsmittel nicht die gleiche Wirkung erzielen.

Wenn ein zu reinigendes Objekt sehr gross ist, oder wenn es aus verschiedenen Werkstoffen besteht, von denen einige so empfindlich sind, dass sie durch das Reinigungsmittel zerstört würden,

U09817/1680

POSTSHECKKONTO: MÜNCHEN 50175 · BANKKONTO: DEUTSCHE BANK A.G. MÜNCHEN, LEOPOLDSTR. 71, KTO. NR. 60/35704

BAD ORIGINAL

ist es notwendig, das Reinigungsmittel auf verschiedene Weise anzuwenden, z.B. mittels Bürsten, Sprühen oder Tauchen, je nach Gestalt, Grösse und Werkstoffqualität des Objektes. Wenn das Objekt senkrechte Flächen besitzt, lassen sich die herkömmlichen, niederviskosen Reinigungsmittel nur schlecht anwenden, da nur ein kleiner Teil des angewandten Reinigungsmittels auf der senkrechten Oberfläche verbleibt. In diesem Fall ist eine erhöhte

Viskosität erwünscht, um auch bei grossen senkrechten Flächen mit starker Verzunderung eine wirtschaftliche Reinigung erzielen zu können.

Zur Einstellung der Viskosität werden bisher verschiedene hochmolekulare Stoffe, wie Stärke, agar-Agar, Carboxy- oder Hydroxymethylcellulose, Diatomeenerde, Ton oder Bentonit verwendet.

Von den viskositätserhöhenden Zusätzen werden die organischen Stoffe durch die Säure hydrolysiert, wobei mit fortschreitendem Abbau des Molekulargewichts auch die viskositätserhöhende Wirkung verlorengeht. Selbst hydroxypropylmethylcellulose, die als säureresistent gilt, wird innerhalb weniger Tage hydrolysiert.

Auf der anderen Seite können herkömmliche anorganische viskositätserhöhende Zusätze, z.B. Kieselsäure oder Aluminiumoxyd, in Reinigungsmitteln, die herkömmliche Säuren enthalten, verwendet werden. In Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure werden jedoch alle diese Zusätze gelöst unter Bildung von Kieselsäurs- bzw. Aluminiumoxid-Fluorwasserstoffkomplexen, wobei durch die Komplexbildung sowohl Säure der Reinigungsfunktion entzogen wird als auch die Viskositätserhöhung verlorengeht.

- 3 -

Aufgabe der Erfindung war also, Reinigungsmittel zu schaffen, bei denen in beliebige, stabil Viskositätseinstellung kein wesentliche Beeinträchtigung der Reinigungskraft möglich ist. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Somit betrifft die Erfindung Reinigungs- und Alzmittel, insbesondere für Metalloberflächen, bestehend aus

- (a) Fluorwasserstoffsäure
- (b) Magnesium oder einer Magnesiumverbindung und
- (c) mindestens einer Säure oder deren Salz aus der Gruppe Salpersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder mindestens einer Sulfinsäure der allgemeinen Formel  $RSO_3H$ , in der R ein Aryl-, Alkylaryl- oder Alkylrest ist.

Als Magnesium- oder Magnesiumverbindung können z.B. metallisches Magnesium, Magnesiumoxid, -carbonat, -nitrid, -phosphat oder -sulfat, oder Sulfinsäuresalze des Magnesiums verwendet werden. Im folgenden wird die Komponente (b) "Magnesium oder Magnesiumverbindung" kurz als Magnesiumkomponente bezeichnet.

Die genannten Säure, d.h. Fluorwasserstoff-, Salpeter-, Phosphor und Schwefel- sowie Sulfinsäure können entweder in Form der freien Säuren oder in Form ihrer Salze, z.B. in Form der Magnesiumsalze oder in Form irgendeines anderen Salzes eingesetzt werden, welches in saurer Lösung infolge Hydrolyse den Säurerest bildet.

Wenn im folgenden von Fluorwasserstoff-, Salpeter-, phosphor-, schwefel- und Sulfinsäure gesprochen wird, so ist dies im vorgenannten Sinn zu verstehen.

U09817/1680

BAD ORIGINAL

Als Sulfonsäure kann jede Aryl- oder Alkylarylsulfonsäure, wie Benzol-, Toluol-, Xylo-, Naphthalin-, Äthylbenzol- oder Propylbenzolsulfonsäure verwendet werden. Vorzugsweise wird Dodecylbenzolsulfonsäure verwendet, da sie leicht zugänglich ist und gute Wirkung zeigt. Es können z.B. auch Propyl- oder Butyl-naphthalinsulfonsäure oder Eicosylbenzolsulfonsäure verwendet werden. Vorzugsweise enthält der Aryl- oder Alkylarylrest 28 oder weniger C-Atome. Insbesondere wird ein Rest mit 26 oder weniger C-Atomen bevorzugt, da hierdurch eine bessere Dispersion der Sulfonsäure gewährleistet ist. Ein Rest mit 29 oder mehr C-Atomen ist unvorteilhaft, da er keine gute Dispersion ermöglicht.

Es können auch Alkylsulfonsäuren, wie Decan-, Hexadecan-, Octadecan-, Docosan- oder Hexacosansulfonsäure, verwendet werden. Alkylsulfonsäuren mit einem Alkylrest von 6 bis 30 C-Atomen werden bevorzugt. Liegt die Anzahl der C-Atome unter 6, so ist der viskositätssteigernde Einfluss gering, liegt sie über 30, so erhält man keine zufriedenstellende Dispersion mehr.

Die Fluorwasserstoffsäure wird dem Reinigungsmittel in erster Linie zur Erzielung der Reinigungs- und Ätzwirkung zugegeben. Obwohl auch die Fluorwasserstoffsäure einen merklichen Einfluss auf die Viskositätserhöhung ausübt, lässt sich die gewünschte Viskosität vorteilhaft mit anderen Komponenten einstellen.

In den Reinigungsmitteln der Erfindung können die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im weiten Bereich variiert werden. Die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure liegt im allgemeinen zwischen etwa 1 und 65 Gew.-%. Bei Konzentrationen von unter etwa 1 % ist keine ausreichende Reinigungs- und Ätzwirkung mehr ge-

00817/1980

SAD ORIGINAL

währleistet und bei Konzentrationen von über etwa 65 % ist die Flüchtigkeit der Fluorwasserstoffsäure schon so hoch, dass der Umgang mit dem Reinigungsmittel gefährlich wird.

Die Viskosität des Reinigungsmittels kann durch die Magnesiumkomponente erhöht werden. Der mit einer bestimmten Menge der Magnesiumkomponente erzielte Viskositätsanstieg hängt von der Menge der einzelnen Säuren ab. Der grösste Viskositätsanstieg kann dann erwartet werden, wenn die Magnesiumkomponente in etwa stöchiometrischer Menge zugegeben wird. Auf der anderen Seite soll die zur Erzielung einer bestimmten Viskosität zugegebene Menge der Magnesiumkomponente möglichst gering sein, damit in dem Reinigungsmittel eine möglichst hohe Konzentration an freien Säuren vorliegt. In den Reinigungsmitteln der Erfindung beträgt die Konzentration der Magnesiumkomponente zwischen etwa 0,1 und 20 Gew.-%. Bei einer Konzentration der Magnesiumkomponente von unterhalb etwa 0,1 % erhält man praktisch keinen Viskositätsanstieg und bei einer Konzentration von über etwa 20 % wird das Reinigungsmittel fest und besitzt keine Fließfähigkeit mehr. Die Verwendung von 1, 2 oder mehr Säuren, wie Salpeter-, Phosphor-, Schwefel- oder Sulfonsäure übt einen viskositätssteigernden Einfluss in Verbindung mit der Fluorwasserstoffsäure und der Magnesiumkomponente aus. Jede der oben genannten Säuren kann, auch bei Zugabe geringer Mengen, die Viskosität des Reinigungsmittels erhöhen. Höhere Zugaben ergeben höhere Viskositäten.

0  
0  
8  
1  
7  
/  
1  
9  
8  
0

Wie bereits erwähnt, wird die höchste Viskosität dann erreicht, wenn man etwa stöchiometrisch Mengen der Magnesiumkomponente, bezogen auf die Säuren, verwendet, so dass spezielle Magnesiumsalze dieser Säuren entstehen, wovon im folgenden noch die Rede ist.

wird. Die Säuren der vorgenannten Gruppe verleihen dem Reinigungsmittel die stabile Viskosität. Wenn die vorgenannten Säuren in den Reinigungsmitteln verwendet werden, unterstützen sie sich gegenseitig bei der Anhebung der Viskosität.

Die Sulfonsäure kann in den Reinigungsmitteln in einem weiten Mengenbereich verwendet und somit eine gegebene Viskosität eingestellt werden, ohne dass hierdurch die Reinigungs- und Ätzwirkung vermindert wird. Da die Sulfonsäure beim Vorliegen einer hohen freien Säurekonzentration sogar in Gegenwart nur geringer Mengen der Magnesiumkomponente einen grossen Viskositätsanstieg bewirkt, ist es möglich, ein sehr kräftiges Reinigungsmittel mit gleichzeitig höher Viskosität herzustellen.

Bei Verwendung von Salpetersäure wird diese in einer Menge von etwa 1 bis 70 Gew.-% verwendet. Bei einer Konzentration von unter etwa 1 % ist der Viskositätsanstieg gering und die Reinigungskraft ist nicht zufriedenstellend. Bei einer Konzentration von über etwa 70 % wird infolge der Flüchtigkeit der Salpetersäure der Umgang mit dem Reinigungsmittel gefährlich. Bei Verwendung von Phosphorsäure wird diese in einer Konzentration von etwa 1 bis 90 % verwendet. Bei einer Konzentration von unter etwa 1 % ist der Viskositätsanstieg gering und die Reinigungskraft ist nicht zufriedenstellend. Bei einer Konzentration von über etwa 90 % wird die Reinigungskraft herabgesetzt. Bei Verwendung von Schwefelsäure wird diese in einer Menge von etwa 0,1 bis 90 % eingesetzt. Bei einer Konzentration von unterhalb etwa 0,1 % ist der Viskositätsanstieg gering und die Reinigungskraft ist nicht zufriedenstellend. Bei einer Konzentration von über etwa 90 % wird die Reinigungskraft erniedrigt. Bei Verwendung einer Sulfonsäure

wird diese in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 98 % eingesetzt. Bei einer Konzentration von weniger als etwa 0,1 % ist der Viskositätsanstieg gering. Bei einer Konzentration von über etwa 98 % sind sowohl die Reinigungskraft als auch der Viskositätsanstieg nicht zufriedenstellend.

Wenn das Reinigungsmittel der Erfindung auf Metallocberflächen, wie korrosionsbeständigen Stahl, Titan oder Aluminium angewendet wird, laufen folgende Vorgänge ab:

Die Salpetersäure beschleunigt das Auflösen von Rückständen, die sich auf der Metallocberfläche bei der chemischen Reaktion bilden und gewährleistet ein gleichmässiges Reinigen und Ätzen. Die Phosphorsäure verhindert die interkristalline Korrosion, indem sie die Reaktion steuert und ein Überätzen verhindert. Die Schwefelsäure fördert die Reinigung, auch wenn sie nur in geringer Menge vorhanden ist. Die Sulfonsäure entfernt fertige Stellen und Rückstände organischer Anstrichmittel von der Metallocberfläche.

Die Reinigungsmittel der Erfindung können auf die praktischen Erfordernisse abgestimmt werden. Wenn z.B. ein aggressives Reinigungsmittel mit starker Ätzwirkung gewünscht wird, werden Fluorwasserstoffsäure und andere Säuren ausgewählt, die besonders stark ätzen, und mit einer geeigneten Menge der Magnesiumkomponente und einer Sulfonsäure vermischt, die die Viskosität des Gemisches auf den gewünschten Wert anheben.

Dem Reinigungsmittel kann auch eine kleine Menge einer oberflächenaktiven Verbindung beigegeben werden, um die Ätzung zu fördern. Ebenso kann man Inhibitoren zusetzen, um ein Überätzen zu vermeiden. Die Reinigungsmittel können mit Wasser auf die ge-

wünschte Viskosität verdünnt werden. Si hab n das Aussehen von durchsch inendem oder opakem Gele oder von Creme.

Es ist nicht ganz klar, worauf die stabile Viskosität der Reinigungsmittel der Erfindung beruht. Aus verschiedenen Gründen kann angenommen werden, dass die Viskosität nicht durch alleinige Salzbildung oder durch die Mischung hervorgerufen wird, sondern dass es sich um eine vielfache Kombination unter Beteiligung der Fluorwasserstoffsäure, der Magnesiumkomponente und mindestens einer der anderen Komponenten, d.h. Salpeter-, Phosphor-, Schwefel- oder Sulfonsäure oder Wasser handelt, und dass diese vielfache Kombination die Ursache des Kolloidverhaltens der Reinigungsmittel ist. Z.B. hat ein Reinigungsmittel aus Fluorwasserstoffsäure, Magnesiumsulfat und Wasser ein transparentes, geleartiges Aussehen. Es wird angenommen, dass dies durch einen unbekannten kolloidalen Körper hervorgerufen wird, der sowohl von Magnesiumfluorid als auch von Magnesiumsulfat verschieden ist.

In einem anderen Fall hat das Reinigungsmittel ein halbtransparentes geleartiges Aussehen und es wird angenommen, dass dies durch einen kolloidalen Körper hervorgerufen wird, der sich von allen durch die Anwesenheit der Säuren möglichen Magnesiumsalzen, d.h. der Fluorwasserstoff-, der Schwefelsäure- oder der Propyl-naphthalinsulfonsäure-Salze, unterscheidet.

Die für das Einstellen einer bestimmten Viskosität erforderliche Menge der Magnesiumkomponente kann sehr klein sein. Z.B. benötigt ein Reinigungsmittel, das nur aus Fluorwasserstoffsäure und der Magnesiumkomponente besteht, mindestens 9 % Magnesium, wenn das Reinigungsmittel zu 85 % aus 55 %-iger Fluorwasserstoffsäur besteht, um eine geeignete Viskosität zu erhalten. Bei Verwendung

geringerer Mengen der Magnesiumkomponente ist die Viskosität gering. Es kann jedoch auch ein Reinigungsmittel 1 mit hoher Viskosität unter Verwendung geringer Mengen an Magnesiumkomponente erhalten werden. Z.B. beträgt in einer Mischung aus 10 % Fluorwasserstoffsäure mit einer Konzentration von 55 %, 40 % Phosphorsäure mit einer Konzentration von 75 % und 17,4 % Magnesium-Dodecylbenzolsulfonat, 13,6 % Dodecylbenzolsulfonsäure und 10 % Wasser die Magnesiummenge nur 0,6 %. Wie in den Beispielen noch gezeigt werden wird, lassen sich sogar mit noch geringeren Magnesiummengen geeignete Reinigungsmittel herstellen.

Die Viskosität der Reinigungsmittel wird mit Hilfe der "bedeckten Oberfläche" bestimmt, die ein Mass für die reciproke Viskosität darstellt. Die "bedeckte Oberfläche" wird so bestimmt, dass man 5 ml des betreffenden Reinigungsmittels aus einer Düse mit nach unten gerichtetem runden Auslass von 2 mm Durchmesser aus einer Höhe von 5 cm innerhalb von 20 Sekunden auf eine horizontal gelagerte Polyäthylenplatte tropfen lässt. 2 Minuten nach dem letzten Tropfen wird die bedeckte Oberfläche gemessen. Die Prüfung findet bei einer Temperatur von  $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$  statt. Bei dieser Prüfung beträgt die "bedeckte Oberfläche" für destilliertes Wasser  $22,5 \text{ cm}^2$ . Die des vorgenannten Fluorwasserstoff-Magnesium-Gemisches beträgt  $8,3 \text{ cm}^2$ , während der Wert für das vorgenannte andere Beispiel  $1,7 \text{ cm}^2$  beträgt. Ein herkömmliches Reinigungsmittel für korrosionsbeständigen Stahl, das aus 5 % einer 55 %-igen Fluorwasserstoffsäure, 25 % einer 67,5 %-igen Salpetersäure und 70 % Wasser besteht, weist einen Wert von  $21,7 \text{ cm}^2$  auf.

0  
1  
6  
8  
7  
1  
6  
8  
0

Je grösser die Viskosität, desto kleiner ist die "bedeckte Oberfläche". Das Reinigungsmittel ist geleartig und besitzt keinerlei Fliessvermögen bei einem Wert von  $3 \text{ cm}^2$ , wird bei einem Wert von  $5 \text{ cm}^2$  cremeartig und wird oberhalb eines Wertes von  $10 \text{ cm}^2$  relativ leicht flüssig.

Ein Merkmal der Reinigungsmittel der Erfindung ist, dass sie eine ausreichende Menge aktiver oder freier Säure enthalten, da nur eine geringe Magnesiummenge erforderlich ist. Aus diesem Grund besitzen die Reinigungsmittel eine gute Reinigungskraft, letzteres insbesondere dann, wenn zur Einstellung der Viskosität eine Sulfonsäure verwendet wird.

Die Reinigungsmittel der Erfindung, die nur aus anorganischen Bestandteilen bestehen, können auf schnelle Weise durch rasche Einstellung des chemischen Gleichgewichtes hergestellt werden und sind dann für lange Zeit lagerstabil. Diejenigen Reinigungsmittel, die Sulfonsäure enthalten, sind ebenfalls über längere Zeit lagerstabil, da die Sulfonsäuren im Gegensatz zu den herkömmlich verwendeten Kohlenhydraten, nicht von Fluorwasserstoffsäure angegriffen werden. Demgemäß zeigen die Reinigungsmittel der Erfindung bei Lagerung praktisch keinen Viskositätsabfall und keine Niederschlagsbildung, selbst bei Lagerzeiten von 6 Monaten und darüber.

Die Viskosität der Reinigungsmittel kann in einem weiten Bereich variiert werden, z.B. von einer "bedeckten Oberfläche" von weniger als  $6 \text{ cm}^2$ , die für die Behandlung vertikaler oder überhängender Oberflächen geeignet sind, bis zu Werten von über  $10 \text{ cm}^2$ .

U 98 17 / 1680

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Der nach der oben beschriebenen Prüfmethode ermittelte Wert für die "bedeckte Oberfläche" in cm<sup>2</sup>-Einheiten wird in allen Beispielen als Viskositätsindex bezeichnet.

Beispiel 1

Salpetersäure (67,5%-ig)	75,0 %
Magnesiumcarbonat	31,4 %
Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	<u>10,0 %</u>
Reinigungsmittel(abzüglich CO <sub>2</sub> )	100,0 %

Die Ausgangsmaterialien werden zu einem hochviskosen Reinigungsmittel vermischt. Die Summe der Ausgangsmaterialien überschreitet 100 %, aus der Reaktionsmischung entweicht jedoch CO<sub>2</sub>, so dass man im Endeffekt 100 % Reinigungsmittel erhält. Das gleiche gilt für die folgenden Beispiele. Der Viskositätsindex beträgt 1,6 cm<sup>2</sup>. Nach 30-tägiger Lagerung bei 20°C ± 1°C hat sich dieser Wert nicht verändert. Dieses Reinigungsmittel entfernt Schweißzunder von einer 5 mm dicken Titanplatte (japanischer Industrie-Standard (im folgenden kurz als JIS bezeichnet) H4600 TP 28, der im einzelnen enthält: H: max. 0,05 %; O: max. 0,20 %; N: max. 0,05 % Fe: max 0,20 %; und eine Zugfestigkeit von 28 kg/mm<sup>2</sup> besitzt) in 30 Minuten. Es findet kein Überätzen statt.

Durch Zusatz von 35 % Wasser zu obigem Reinigungsmittel entsteht eine transparente cremeartige Flüssigkeit mit einem Viskositätsindex von 9,9 cm<sup>2</sup>. Dieses Reinigungsmittel entfernt Schweißzunder von einer 1 mm starken Titanplatte (JIS TP49; H: max 0,05 %; O: max 0,40 %; N: max. 0,07 %; Fe: max. 0,40 %; Zugfestigkeit:

000817/1980

$49 \text{ kg/mm}^2$  /  $5 \text{ min}$  bis 10 Minuten.

### Beispiel 2

Phosphorsäure (75 %-ig)	2,0 %
Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	84,0 %
Magnesiumcarbonat	<u>29,3 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte cremeartige Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $4,9 \text{ cm}^2$ . Durch Lichtbogenschweissen entstandener Zunder auf einem rostfreiem Stahl (AISI American Iron and Steel Institute Standard 304) wird mit diesem Reinigungsmittel innerhalb von 2 Stunden entfernt. Ebenso wird auf dem Stahl angesetzter Rost gleichzeitig mit entfernt. Nach 30-tägiger Lagerungszeit des Reinigungsmittels bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  beträgt der Viskositätsindex  $4,8 \text{ cm}^2$ , woraus ersichtlich ist, dass keine wesentliche Viskositätserniedrigung eingetreten ist.

### Beispiel 3

Phosphorsäure (75 %-ig)	1,0 %
Fluorwasserstoffsäure (70 %-ig)	88,0 %
Magnesiumcarbonat	21,0 %
Eicosylbenzolsulfonsäure	<u>0,5 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Das aus den oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte cremeartige Reinigungsmittel besitzt einen Viskositätsindex von  $6,9 \text{ cm}^2$ . Durch Anwendung dieses Reinigungsmittels auf einen rostfreien Stahl (AISI 304), der teilweise mit Paraffinwachs abgedekt ist, erhält man in Muster, bei dem die ätzten Stellen eine satinartige Oberfläche aufweisen. Die Ätztiefe beträgt etwa

CC  
6  
8  
17  
8  
91/0

-13-

0,3 mm. Zum Ätz n mit di s m R inigungsmitt l benötigt man ine relativ geringe Menge. Man muß auch nicht das ganze übrige Stahlteil mit Wachs abdecken, da man das cremeartige Reinigungsmittel nur an den gewünschten Stellen auftragen kann, ohne das ganze Teil in das Reinigungsmittel tauchen zu müssen. Damit entfällt gleichzeitig auch die Notwendigkeit eines Beizbades und die Ätzung ist gleichmäßig und von feiner Struktur.

Beispiel 4

Magnesiumsulfat (Heptahydrat)	70,0 %
Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	20,0 %
Wasser	10,0 %
	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte Reinigungsmittel ist kaum fließfähig, zeigt ein cremeartiges Aussehen und besitzt einen Viskositätsindex von 1,6 cm<sup>2</sup>. Nach 30-tägiger Lagerung bei 20°C + 1°C ist dieser Wert nicht verändert. Der Hitzezunder auf einer 1 mm starken Titanplatte (JIS TP49) wird mit diesem Reinigungsmittel in 30 Minuten entfernt.

Beispiel 5

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	50,0 %
Wasser	22,7 %
Magnesiumcarbonat	56,7 %
Dodecylbenzolsulfonsäure	0,2 %
Reinigungsmittel (abzüglich CO <sub>2</sub> )	100,0 %

080 / 19

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte Reinigungsmittel besitzt einen Viskositätsindex von  $1,5 \text{ cm}^2$ , der nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  nicht verändert ist. Der vom Lichtbogenschweissen herrührende Zunder auf einer Stahlplatte (AISI 304 L) wird durch Anwendung dieses Reinigungsmittels <sup>in</sup> 2 bis 3 Stunden entfernt.

#### Beispiel 6

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	50,0 %
Wasser	22,6 %
Magnesiumcarbonat	56,7 %
Decansulfonsäure	<u>0,3 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen hergestellte Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $1,6 \text{ cm}^2$ , der nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  nicht verändert ist. Durch Lichtbogenschweissen entstandener Zunder auf einer Stahlplatte aus rostfreiem Stahl (AISI 304L) wird mit diesem Reinigungsmittel 2 bis 3 Stunden entfernt.

#### Beispiel 7

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	16,5 %
Magnesiumoxid	7,2 %
Toluolsulfonsäure	67,7 %
Wasser	<u>8,6 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindung wird das Reinigungsmittel hergestellt. Nach 24-stündiger Lagerung beträgt der Viskositätsindex  $9,0 \text{ cm}^2$ , nach 60-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  ist der Wert  $8,8 \text{ cm}^2$ . Der Hitzezunder auf in m hitze-

0  
0  
6  
1  
7  
1  
8  
9  
0

beständigem Stahl (AISI 310) wird mit diesem Reinigungsmittel in 30 bis 120 Minuten entfernt.

Beispiel 8

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	16,5 %
Magnesiumoxid	7,2 %
Docosansulfonsäure	67,7 %
Wasser	<u>8,6 %</u>
	100,0 %

Durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen wird das Reinigungsmittel hergestellt. Nach 24 Stunden Lagerzeit beträgt der Viskositätsindex  $8,5 \text{ cm}^2$ , nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  ist der Wert  $8,4 \text{ cm}^2$ . Der Hitzezunder auf einem hitzeständigen Stahl (AISI 310) wird durch dieses Reinigungsmittel in weniger als 2 Stunden entfernt.

Beispiel 9

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	7,0 %
Dodecylbenzolsulfonsäure	90,0 %
Magnesiumoxid	<u>6,3 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen wird das Reinigungsmittel hergestellt. Nach 24 Stunden Lagerung beträgt der Viskositätsindex  $1,6 \text{ cm}^2$ , der nach 60-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  nicht verändert ist. Der Schweißzunder auf einem rostfreiem Stahl (AISI 316) wird mit diesem Reinigungsmittel in etwa einer Stunde entfernt.

00018171980

Beispiel 10

Magnesiumnitrat (Hexahydrat)	65,3 %
Salpetersäure (67,5 %-ig)	4,9 %
Phosphorsäure (75 %-ig)	7,8 %
Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	22,0 %
	100,0 %

Durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen, wird ein transparentes, geleeartiges Reinigungsmittel mit einem Viskositätsindex von  $1,7 \text{ cm}^2$  hergestellt. Der Schweißzunder auf rostfreiem Stahl (AISI 316) wird durch dieses Reinigungsmittel in ein bis 2 Stunden entfernt. Das Reinigungsmittel dieses Beispiels hat den Vorteil, dass die Überätzungsgefahr relativ gering ist. Nach 6-monatiger Lagerzeit bei Raumtemperatur beträgt der Viskositätsindex dieses Reinigungsmittels immer noch  $1,7 \text{ cm}^2$ , d.h. es ist kein Viskositätsabfall eingetreten.

Beispiel 11

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	25,0 %
Salpetersäure (67,5 %-ig)	2,0 %
Schwefelsäure (98 %-ig)	20,0 %
Natriumhydrogenfluorid	5,0 %
Wasser	35,1 %
Magnesiumcarbonat	30,0 %
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{CO}_2$ )	100,0 %

Durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen wird ein Reinigungsmittel mit einem Viskositätsindex von  $10,9 \text{ cm}^2$  hergestellt. Nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  beträgt der Viskositätsindex  $10,7 \text{ cm}^2$ . Der Hitzezunder auf einem rostfreiem Stahl (AISI 304) wird durch dieses Reinigungsmittel in einer Stunde entfernt.

C  
C  
S  
8  
1  
7  
/  
1  
6  
8  
0

Beispiel 12

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	20,0 %
Phosphorsäure	10,0 %
Magnesiumsulfat (Heptahydrat)	60,0 %
Wasser	<u>10,0 %</u>
	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen hergestellte Reinigungsmittel ist nahezu transparent, geleartig und hat einen Viskositätsindex von  $1,7 \text{ cm}^2$ . Dieses Reinigungsmittel ist geeignet, um Korrosions- und Oxydationserscheinungen, sowie Flecken, auf Aluminium ohne Überätzung zu entfernen. Eine gräulich weisse Aluminiumplatte (AA 1100, Standard der Aluminium Association USA), das 6 Monate der Freiluftbewitterung ausgesetzt war, wird 5 bis 30 Minuten dem Reinigungsmittel dieses Beispiels ausgesetzt, wobei der weisse Aluminiumglanz zum Vorschein kommt. Nach 6-monatiger Lagerzeit bei Raumtemperatur beträgt der Viskositätsindex dieses Reinigungsmittels  $1,6 \text{ cm}^2$ .

Beispiel 13

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	22,0 %
Phosphorsäure (75 %-ig)	9,0 %
Magnesiumsulfat (Heptahydrat)	55,0 %
Wasser	<u>13,0 %</u>
Propylnaphthalinsulfonsäure	<u>1,0 %</u>
	100,0 %

009817/1980

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen hergestellte Reinigungsmittel ist geleartig und hat einen Viskositätsindex von  $1,6 \text{ cm}^2$ . Dieses Reinigungsmittel reinigt korrodier tes und/oder oxydiertes Aluminium ohne Überätzung zu wirken. Eine 6 Monate der Freibewitterung ausgesetzte Aluminiumplatte (AA-1100) mit gräulich-weißer Korrosion, wird nach 5 bis 30 mi-

nütiger Behandlung mit dem Reinigungsmittel wird r weißer, metallischen Aluminiumglanz auf. Nach 6-monatiger Lagerungszeit liegt der Viskositätsindex dieses Reinigungsmittels unverändert bei  $1,6 \text{ cm}^2$ .

#### Beispiel 14

Ammoniumhydrogenfluorid	4,0 %
Phosphorsäure (75 %-ig)	79,0 %
Magnesium (Metall)	8,8 %
Naphthalinsulfonsäure	2,0 %
Wasser	<u>6,5 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich $\text{H}_2$ )	100,0 %

Das durch Vermischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $10,4 \text{ cm}^2$ . Nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  beträgt der Viskositätsindex  $10,2 \text{ cm}^2$ . Der Schweißzunder auf einer Stahlplatte (ASTM A 366-66T) wird mit diesem Reinigungsmittel in 60 Minuten entfernt. Das Reinigungsmittel ist mild und überäzt nicht.

#### Beispiel 15

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	10,0 %
Phosphorsäure (75 %-ig)	40,0 %
Magnesiumdodecylbenzolsulfonat	17,4 %
Dodecylbenzolsulfonsäure	13,6 %
Wasser	<u>19,0 %</u>
	100,0 %

Das durch Vermischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $1,7 \text{ cm}^2$ , der nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  unverändert ist. Der Hitz zunder auf einem rostfreiem Stahl (AISI 304) wird mit diesem Reinigungsmittel in einer Stunde entfernt.

Durch Vermischen dieses Reinigungsmittels mit der gleichen Menge Wasser steigt der Viskositätsindex auf  $14,3 \text{ cm}^2$ . Zur Reinigung eines rostfreien Stahls (AISI 403) benötigt man ein bis zwei Stunden.

#### Beispiel 16

Fluorwasserstoffsäure (55%-ig)	8,0 %
Schwefelsäure (98 %-ig)	74,0 %
Magnesiumoxid	8,0 %
Hexadecansulfonsäure	<u>10,0 %</u>
	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsverbindungen hergestellte cremeartige Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $4,4 \text{ cm}^2$ , der nach 30-tägiger Lagerung bei  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  nicht verändert ist. Der Zunder auf einem siliciumhaltigen Eisen (Si:15,5 %; C: 0,5 %; Mn:0,4 %; P: 0,07 %; S: 0,02 %) wird mit diesem Reinigungsmittel in einer Stunde entfernt.

#### Beispiel 17

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	20,0 %
Magnesiumnitrid (Hexahydrat)	70,0 %
Benzolsulfonsäure	5,0 %
Wasser	<u>5,0 %</u>
	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von  $1,7 \text{ cm}^2$ . Der Schweißzunder auf einem rostfreien Stahl (AISI 304) wird mit diesem Reinigungsmittel in zwei Stunden entfernt. Nach sechsmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur beträgt der Viskositätsindex  $1,6 \text{ m}^2$ .

U 0 6 8 1 7 / 1 9 8 0

Beispiel 18

Fluorwasserstoffsäure (55 %-ig)	30,0 %
Phosphorsäure (75 %-ig)	10,0 %
Magnesiumnitrid (Hexahydrat)	40,0 %
Magnesiumcarbonat	12,0 %
Wasser	13,8 %
Dodecylbenzolsulfonsäure	<u>1,0 %</u>
Reinigungsmittel (abzüglich CO <sub>2</sub> )	100,0 %

Das durch Mischen der oben angeführten Ausgangsmaterialien hergestellte cremeartige Reinigungsmittel hat einen Viskositätsindex von 5,1 cm<sup>2</sup>. Der Schweißzunder auf einem rostfreiem Stahl (AISI 304) wird mit diesem Reinigungsmittel in 1 bis 2 Stunden entfernt. Nach 3-monatiger Lagerungszeit bei Raumtemperatur beträgt der Viskositätsindex dieses Reinigungsmittels 5,2 cm<sup>2</sup>.

Setzt man obigem Reinigungsmittel 1 % Kaliumsulfat zu, so wird die Reinigungszeit um 20 % verkürzt. Der Viskositätsindex beträgt 5,0 cm<sup>2</sup> und ist nach dreimonatiger Lagerungszeit bei Raumtemperatur unverändert.

1950560

- 21 -

P a t e n t a n s p r u c h

Reinigungs- und Ätzmittel, insbesondere für Metalloberflächen,  
bestehend aus

- (a) Fluorwasserstoffsäure
- (b) Magnesium oder einer Magnesiumverbindung und
- (c) mindestens einer Säure oder deren Salz aus der Gruppe Sal-  
petersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder  
mindestens einer Sulfonsäure der allgemeinen Formel  
 $\text{RSO}_3\text{H}$ , in der R ein Aryl-, Alkylaryl- oder Alkylrest ist.

BAD ORIGINAL

009817/1680